



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO TEÓRICO DAS INTERAÇÕES E PRODUTOS DE REAÇÃO ENTRE  
DIMETIL-SULFÓXIDO E MOLÉCULAS DE O<sub>2</sub> E O<sub>3</sub> NA ATMOSFERA**

Relatório de Estágio Supervisionado

PAULA DE SOUZA SOMBRIO

Aluna

STELLA MARIS RESENDE

Orientadora

Florianópolis  
2004

PAULA DE SOUZA SOMBRIO

**ESTUDO TEÓRICO DAS INTERAÇÕES E DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DE  
DIMETIL-SULFÓXIDO COM O<sub>2</sub> E O<sub>3</sub> NA ATMOSFERA**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado à Disciplina QMC 5231 –  
Estágio Supervisionado, do Curso de  
Graduação em Química, da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina, desenvolvido no segundo  
semestre de 2003.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Stella Maris  
Resende

Florianópolis, fevereiro de 2004.

“ Há uns que falam e não ouvimos;  
Há uns que nos tocam e não sentimos;  
Há aqueles que nos ferem e nem cicatrizes deixam.  
Mas há aqueles que simplesmente vivem e  
nos marcam por toda a vida...”

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida e por estar sempre presente no meu caminho, dando conforto para concluir mais uma etapa na minha vida.

Aos meus pais, que além da vida, me deram coragem para a luta, alento para o estudo e esperança para o futuro, e que com amor, incentivo e apoio tornaram meu sonho realidade;

Ao Sandro, pelo amor, apoio e compreensão à minha ausência durante estes anos;

À professora Stella Maris Resende, pela atenção, confiança, paciência e orientação na realização deste trabalho;

À Gizelle e Fernando, amigos e companheiros de todas as horas;

Aos amigos do Laboratório de Química Teórica e Computacional: Daniel, Jaqueline, Solange e Prof. Josefredo, com os quais compartilhei momentos de amizade e aprendizagem;

Aos amigos: Daniel, Jacks, Fernanda, Ana, Camila, Gilson, Luka, Juliana, Juliane, Grazi, Renata, Vanessa, Rafael, Karina, Kariny, Karoline, Evandro, Sant'Ana, Thiago, Stella, Lala, valeu pela amizade;

Aos professores do Departamento de Química, por repartirem suas experiências de vida e me auxiliarem a seguir este caminho;

À Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço físico concedido;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro;

E a todos que, de algum modo, influenciaram positivamente para eu chegar até aqui.

## ÍNDICE GERAL

<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
 <b>1. INTRODUÇÃO</b>	
1.1. O átomo de enxofre.....	1
1.2. O ciclo do enxofre na atmosfera.....	1
1.3. Compostos em estudo.....	3
1.4. Mecânica Quântica.....	3
1.5. Química Computacional.....	4
 <b>2. OBJETIVOS</b>	
2.1. Objetivos gerais.....	8
2.2. Objetivos específicos.....	8
 <b>3. MÉTODOS</b>	
3.1. Metodologia de cálculo.....	9
 <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
4.1. O Estudo de DMSO com O <sub>2</sub> .....	11
4.2. O Estudo de DMSO com O <sub>3</sub> .....	17
 <b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>23</b>
 <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>24</b>

## RESUMO

Ultimamente, os compostos de enxofre na atmosfera têm recebido uma atenção especial devido à identificação da importância de seus aerossóis na regulação do clima e também sua precipitação em chuvas ácidas, influenciando assim a vida humana. A decomposição da matéria orgânica em ambientes marinhos e as erupções vulcânicas são as principais fontes de emissão natural desses gases na atmosfera.

A maioria desses compostos se oxida rapidamente na troposfera (região abaixo dos 15 km de altitude). O dimetil-sulfóxido (DMSO) é um produto decorrente da oxidação do sulfeto de dimetila (DMS), o qual é gerado a partir da decomposição de matéria orgânica.

Por esses fatos, há uma necessidade de investigação do comportamento desses compostos na atmosfera. Com o auxílio da Química Computacional, foi possível a realização de cálculos que comprovassem as interações e das reações do DMSO com  $O_2$  e  $O_3$ .

A partir de aproximações das moléculas de  $O_2$  e  $O_3$  em diferentes posições da molécula de DMSO foram investigados as possibilidades de formação de complexos de van der Waals e a suas estabilidades. Para estes complexos, pode-se perceber que eles são muito fracos e por este fato não são significativos para a reação.

Posteriormente, analisamos a reação entre esses compostos através de um estudo termodinâmico dos produtos. Os resultados mostraram que todos os canais de reação estudado para DMSO e  $O_2$  não ocorrem na atmosfera por possuírem  $\Delta G$  maior que zero. Para a reação de DMSO com  $O_3$ , apenas um dos canais de reação estudado não ocorre na atmosfera, sendo o canal mais favorável o que tem como produto  $DMSO_2$  e  $O_2$ .

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. O Átomo de Enxofre

O enxofre é um elemento pertencente ao grupo VIA na tabela periódica e nenhuma de suas formas alotrópicas tem qualquer aparência metálica, apresentando a tendência não-metálica típica de ganhar elétrons.<sup>1</sup>

A maioria dos seus compostos que apresentam estados de oxidação positivos compartilha elétrons com elementos mais eletronegativos, como o oxigênio, e seus hidroxí-compostos são todos ácidos.

Quando estável à temperatura ambiente é um sólido amarelo constituído de cristais ortorrômbicos. Em sua camada de valência possui a configuração  $3s^2 3p^4$ , seu ponto de fusão é  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$  e de ebulição é  $445\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os estados de oxidação mais comum do enxofre em seus compostos são  $-2$ ,  $+4$  e  $+6$ .<sup>2</sup>

É conhecido desde a antigüidade, pois os alquimistas tentavam introduzir a cor amarela do enxofre no chumbo para fazer ouro. Encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre, sendo que como enxofre livre é possível de localizar em leitos subterrâneos. É espalhado na natureza na forma elementar, no  $\text{H}_2\text{S}$  e no  $\text{SO}_2$ , em sulfetos minerais metálicos, orgânicos e sulfatos, os quais podem ser obtidos em grande escala a partir de gases naturais.<sup>1</sup>

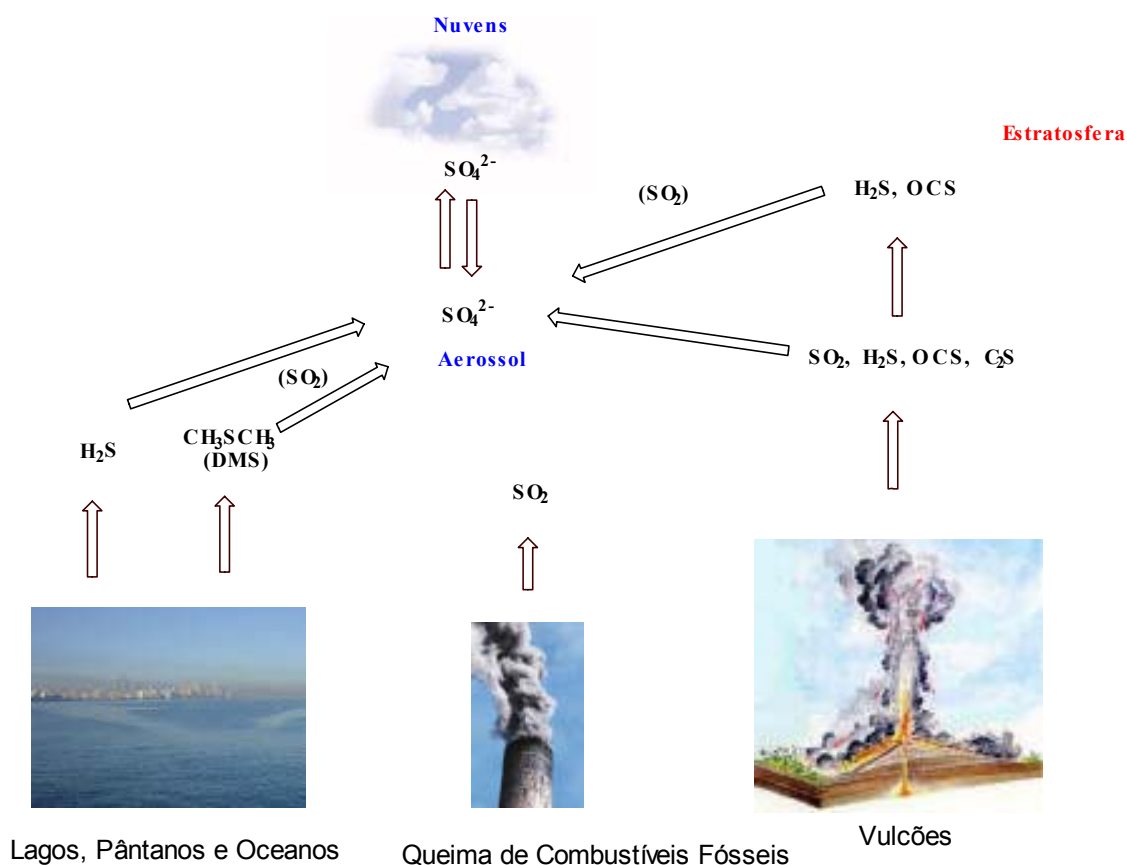
### 1.2. O ciclo do enxofre na atmosfera

O enxofre pode ser lançado na atmosfera através de várias maneiras, como por exemplo a queima de combustíveis fósseis, entre eles o carvão mineral, degradação de algas marinhas e por erupções vulcânicas.<sup>3</sup>

Os principais compostos de enxofre lançados na atmosfera são o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (DMS). Muitos destes compostos são originários de diferentes fontes naturais. Nas regiões marinhas o principal composto gerado é o DMS, através da degradação de microorganismos (algas) existentes nesses ambientes. É, portanto, liberado na atmosfera e pode ser oxidado pela reação com  $\text{OH}$  na presença de  $\text{O}_2$ , formando  $\text{DMSO}$ , como

também pode ser oxidado formando íons sulfatos. Porém, estes íons são formadores de chuvas, pelo fato de serem muito higroscópicos e aglomeram moléculas de água, formando assim as nuvens. Outra verdade é que essas nuvens impedem a radiação do Sol na Terra, influenciando a vida humana.<sup>9</sup>

Com as erupções vulcânicas, são lançados principalmente na atmosfera compostos como  $\text{H}_2\text{S}$  (o qual também é lançado em ambientes marinhos, porém em quantidades menores),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OCS}$  e  $\text{CS}_2$ . Entre esses compostos, o  $\text{H}_2\text{S}$  e o  $\text{OCS}$  conseguem chegar até a estratosfera. Os demais sofrem diversas reações atmosféricas e se oxidam a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Através da queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão mineral, é gerado basicamente o  $\text{SO}_2$ . O Esquema 1 mostra uma representação do ciclo do enxofre na atmosfera.



**Esquema 1** – Representação do Ciclo do átomo de enxofre na atmosfera.<sup>4</sup>



### 1.3. Compostos em estudo

O sulfeto de dimetila (DMS) é um composto orgânico que pode ser obtido naturalmente através da biodegradação de compostos orgânicos sulfurosos e também por metilação biológica de sulfetos<sup>14</sup>. Responsável por metade da quantidade de enxofre volátil na atmosfera, é o composto sulfuroso dominante nas regiões oceânicas.<sup>4</sup>

Há indícios que peróxidos de hidrogênio estão presentes na superfície de águas marinhas e que eles podem ter participação na oxidação química do DMS. Um dos produtos desta oxidação é o dimetil-sulfóxido (DMSO), sendo que 75% do DMSO é gerado nas regiões marinhas.<sup>5</sup>

O oxigênio é o elemento químico mais abundante na crosta terrestre: cerca de 49% em massa, combinado com outros elementos. Quando não combinado, principalmente na baixa atmosfera e à temperatura ambiente, é um gás incolor e inodoro, de fórmula  $O_2$ , com propriedades altamente reativas, sendo um forte agente oxidante, essencial aos organismos vivos.<sup>1</sup>

Sob a ação de fortes cargas elétricas ou a presença de substância ionizadas que tenham perdido parte de sua carga eletrônica, a molécula de oxigênio diatômica ( $O_2$ ) produz a molécula de ozônio ( $O_3$ ).<sup>1</sup> Isso ocorre devido à propriedade alotrópica do oxigênio. Além do ozônio desenvolver um papel fundamental na Terra de proteção da radiação ultra-violeta do Sol, é um gás tóxico e impróprio para a respiração.<sup>2</sup>

### 1.4. Mecânica Quântica

No século XVII, Isaac Newton introduziu as leis do movimento onde o movimento dos átomos e de partículas subatômicas poderia ser expressado usando a mecânica clássica. Foi então que no início do século XX, os mecânicos clássicos falharam ao aplicar estas leis a partículas muito pequenas. A partir desta falha, vários cientistas como Planck, Einstein, Bohr, Heisenberg, De Broglie, Born e Dirac, realizaram um conjunto de trabalhos científicos que revolucionou tais conceitos fundamentais e teorias da física. O novo modelo

que foi desenvolvido permitiu interpretar e racionalizar os dados experimentais que até hoje são conhecidos. Este modelo foi chamado então de Mecânica Quântica.<sup>6</sup>

A Mecânica Quântica traz como um dos mais poderosos e importantes métodos de cálculo o princípio variacional onde pode se enunciar através do seguinte teorema: considerando um sistema hamiltoniano  $\hat{H}$  e qualquer função  $\varphi$  que respeite as condições próprias da função de onda e satisfaça as condições de fronteira do problema em questão, verifica-se que

$$\varepsilon(\varphi) = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau / \int \varphi^* \varphi d\tau \geq E_0 ,$$

onde  $E_0$  é o valor próprio mais baixo da energia que obedece à equação de Schroedinger

$$\hat{H} \varphi_0 = E_0 \varphi_0 .$$

Na prática, parte-se de uma função  $\varphi$  aceitável variando diversos parâmetros de modo a obter uma melhor aproximação para a energia no estado fundamental. Portanto, quanto maior o número de parâmetros variacionais mais eficaz será o método. Lembre-se de que o princípio variacional permite apenas obter aproximações da energia e função de onda para o estado de menor energia.<sup>7</sup>

### 1.5. Química Computacional

Quando há fatores que impeçam que um determinado experimento seja realizado tradicionalmente em laboratório, a química computacional se apresenta como um novo método para auxiliar tal experimento.<sup>8</sup>

Baseada principalmente na mecânica quântica, desenvolvendo cálculos teóricos com o objetivo de chegar aos melhores resultados, a química computacional vem auxiliando muitos químicos teóricos e experimentais em seus novos estudos.

A química computacional traz diferentes métodos computacionais, onde entre eles se destacam a mecânica molecular, o método semi-empírico e o cálculo *Ab initio*. A modelagem molecular não leva em conta a existência dos elétrons e os efeitos que eles podem causar na estrutura eletrônica de uma molécula. Já os métodos semi-empíricos e o *Ab initio* utilizam a equação de Schrödinger, onde a molécula é descrita tratando o efeito que os elétrons exercem sobre ela.<sup>10</sup>

Os métodos computacionais, permitem a realização do cálculo da superfície de energia potencial para uma determinada molécula. A otimização das geometrias, o cálculo de energia no ponto e cálculos que prevêm algumas das propriedades físicas e químicas (como energia de Gibbs, entalpia, entropia, cargas, momento de dipolo) são alguns dos cálculos básicos que podem ser realizados.

Cada método oferece vantagens diferentes. A escolha do melhor a ser utilizado depende de um número de fatores, dentre os quais estão a disponibilidade de recursos computacionais, o tamanho da molécula, qual a informação que se deseja alcançar, o processador para a realização dos cálculos, entre outros. Fazer uma análise prévia dos dados que se têm dos compostos a serem estudados possibilita a realização do estudo no método que melhor lhe convém.

A otimização das geometrias parte de uma descrição geométrica espacialmente projetada da molécula a ser estudada e aplicando os métodos computacionais chegaremos a uma estrutura em que a mesma possua o menor valor de energia possível.

O método Hartree-Fock se deu início quando Hartree admitiu que cada elétron se move sob a ação de um campo central resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos demais elétrons como se tais produzissem uma distribuição difusa de carga eletrônica, mantendo assim atribuições de funções monoelétrônicas aos elétrons e também o tipo de função de onda total. Hartree fez então o uso da função de onda para determinar certos parâmetros, que ficou conhecido como método do campo autoconsistente.<sup>6</sup>

Este método ignora a variável eletrônica do spin e implicações que este pode trazer à expressão da função de onda. No intuito de corrigir estas deficiências, Fock modificou o método do campo autoconsistente para que a função de onda fosse do tipo determinante de Slater de orbitais-spin. Assim este método permite o cálculo de integrais para uma correção da determinação exata dos fatores espaciais minimizando a energia do determinante de Slater, fazendo com que a geometria se otimize.

Trata-se de um sistema matemático com soluções apenas para sistemas atômicos e moleculares de poucos elétrons. Foi então que Roothaan introduziu um método que permitiu determinar os orbitais espaciais como combinações lineares de um certo número de funções de bases fixas onde os coeficientes são parâmetros variacionais. Este método ficou conhecido então como Hartree-Fock-Roothaan e foi um grande avanço na maneira de como eram realizados estes cálculos.<sup>6</sup>

Porém, este método apresenta um erro que se refere às aproximações do método do campo autoconsistente resultante da substituição das repulsões intereletrônicas por valores médios de repulsão entre cada elétron e os demais.

O método MP2 de forma perturbativa corrige esse erro do método Hartree-Fock, melhorando assim o nível de cálculo, e incluindo a correlação eletrônica. Esta correlação eletrônica, ou energia de correlação, é o que falta para a correção do método HF, que é originária do fato de que o movimento dos elétrons estar correlacionado. Esta energia, porém, não pode ser calculada experimentalmente e é definida como a diferença do valor exato da energia e a energia Hartree-Fock para um certo estado de um sistema atômico ou molecular.

$$\Delta E_{corr} = E_{ex} - E_{HF}$$

Sendo assim definida, a energia de correlação eletrônica é sempre uma quantidade de energia negativa, pois  $E_{HF} > E_{ex}$ , pelo princípio variacional.<sup>6</sup>

Através da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos estudar os movimentos eletrônico e nuclear do sistema separadamente. Esta aproximação

se baseia no fato de que os núcleos dos átomos apresentarem massas muito superiores às dos elétrons e, por isso os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos.

O método Hartree-Fock (com suas correções) permite a obtenção da energia eletrônica do sistema, para cada conjunto de coordenadas nucleares. Desta forma, podemos obter uma superfície de energia potencial (SEP), definida pela energia potencial de uma coleção dos átomos sobre todos os arranjos atômicos possíveis num espaço de dimensão  $3N-6+1$ , sendo  $3N-6$  o número de variáveis independentes.

Os pontos que mais interessam em uma SEP são os que correspondem às estruturas moleculares otimizadas, isto é, às configurações geométricas de equilíbrio. Esses pontos são conhecidos como pontos de mínimo ou de máximo, onde os pontos de máximo apresentam os estados de transição dessa configurações geométricas.<sup>10</sup> Uma SEP correta fornece uma informação completa de todas as estruturas químicas possíveis e todos os caminhos de isomerização que os interconectam para uma coleção de átomos.

A resolução das equações para o movimento nuclear leva às energias translacional, rotacional e vibracional. Através da Mecânica Estatística, podemos relacionar estes modos nucleares às propriedades termodinâmicas, como entalpia e energia livre de Gibbs.

Para o trabalho realizado, essas propriedades (entalpia e energia livre de Gibbs) são de extrema importância pois através delas podemos fazer uma avaliação de espontaneidade do processo de formação dos complexos e das reações estudadas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Devido à falta de informação sobre o ciclo do enxofre na atmosfera e sua importância na regulação do clima do planeta, houve a necessidade de estudos mais precisos sobre a questão. E através de cálculos teóricos, utilizando recursos computacionais, analisamos a possibilidade de interação do DMSO com  $O_2$  e  $O_3$  para formação de complexos de van der Waals e também a possibilidade de reação entre eles investigando os possíveis produtos caso a reação seja favorável.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Obter a geometria otimizada dos complexos fracamente ligados no nível Hartree-Fock.
- Calcular a energia no ponto com base maior em nível MP2.
- Otimizar a geometria em nível MP2.
- Calcular a energia no ponto com base maior.
- Correlacionar os dados para verificar o comportamento do DMSO mediante  $O_2$  e  $O_3$ .

### 3. CÁLCULOS

#### 3.1. Metodologia de cálculo

O ponto de partida foi a utilização de software de modelagem molecular, como CS Chem 3D, para se ter a base da geometria a ser otimizada. As diferentes geometrias obtidas partiram de diversas aproximações tanto da molécula de O<sub>2</sub> quanto a de O<sub>3</sub> em diferentes posições e com diferentes átomos da molécula de DMSO.

Os cálculos para a otimização dessas geometrias foram realizados no primeiro momento utilizando o método Hartree-Fock com a função de bases 6-31G(d). Para os complexos que se mostraram mais estáveis, foram realizados cálculos de energia em nível MP2 nas geometrias otimizadas, com as bases 6-31G(d) e 6-311G(d,p), e de frequências vibracionais para se determinar a energia de ponto zero. Todos estes cálculos foram realizados com o programa Gamess.

Quando tivemos a disponibilidade de recursos computacionais melhores, os cálculos foram refeitos no programa Gaussian 98, possibilitando melhorar os níveis de cálculo. As geometrias passaram a ser otimizadas em nível MP2/6-31G(d). Com o objetivo de alcançar o limite para uma base de tamanho infinito através da metodologia CBS (Complete Basis Set),<sup>11</sup> os produtos das possíveis reações foram conduzidos à cálculos de energia no ponto nos níveis PMP2/cc-pVDZ, PMP2/cc-pVTZ e PMP2/cc-pVQZ. Esta metodologia se baseia no fato de que, usando as funções de base do tipo "correlation consistent", cc-pVnZ, onde n=2,3,4,5..., a energia pode ser ajustada na seguinte função:

$$E_{(n)} = E_{\infty} + B e^{-cn}$$

onde E é a energia com uma base infinita. Nesta expressão há três parâmetros a serem obtidos: E<sub>∞</sub>, B e C, os quais podem ser obtidos com os três cálculos citados acima.<sup>12</sup>

Com o intuito de aumentar a correlação eletrônica, foram também realizados cálculos no nível “coupled cluster” incluindo excitações triplas de forma perturbativa [CCSD(T)] . Em função do tamanho dos sistemas estudados, usamos uma metodologia para se combinar a influência do aumento do conjunto de funções de base com o aumento da correlação eletrônica, denominada Aproximação da Aditividade. Nesta metodologia, a energia em nível CCSD(T)/CBS pode ser escrita como:

$$\text{CCSD(T)/CBS} = \text{CCSD(T)/6-31 G(d,p)} + \text{PMP2/CBS} - \text{PMP2/6-31 G(d,p)}.$$

Para os complexos fracamente ligados, os recursos computacionais não permitiram um cálculo PMP2/cc-pVQZ. Desta forma, o melhor nível de cálculo alcançado foi o CCSD(T)/cc-pVTZ, o qual também foi obtido com a aproximação da aditividade, através da seguinte expressão:

$$\text{CCSD(T)/cc-pVTZ} = \text{CCSD(T)/6-31G(d,p)} + \text{MP2/cc-pVTZ} - \text{MP2/6-31G(d,p)}.^{13}$$



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros cálculos a serem realizados foram a otimização dos compostos em estudo separadamente. A Tabela 1 mostra os resultados encontrados para tais cálculos.

**Tabela 1** – Energia calculada (em hartree) e energia de ponto-zero (EPZ), entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) para os compostos em estudo.

Níveis de Cálculo	DMSO	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
<b>PMP2/6-31 G(d,p)</b>	-552,1600181	-149,955767	-224,8695447
<b>PMP2/6-311 G(2df,2p)</b>	-552,4014035	-150,102007	-225,0945779
<b>PMP2/cc-pVDZ</b>	-552,1736362	-149,97877	-224,9001164
<b>PMP2/cc-pVTZ</b>	-552,4291287	-150,116695	-225,1184749
<b>PMP2/cc-pVQZ</b>	-552,5088858	-150,16216	-225,1902128
<b>CCSD(T)/6-31 G(d,p)</b>	-552,2207478	-149,961386	-224,8774576
<b>CCSD(T)/cc-pVTZ</b>	-552,4898584	-150,1223148	-225,1263878
<b>EPZ</b>	51,60	2,01	6,12
<b>H</b>	55,64	4,09	8,56
<b>G</b>	33,9	-10,55	-8,45

### 4.1. O Estudo de DMSO com O<sub>2</sub>

A parte inicial do estudo das interações foi realizar várias aproximações da molécula de O<sub>2</sub> com a molécula de DMSO. Esses cálculos preliminares, realizados em nível Hartree-Fock, mostraram apenas cinco complexos fracamente ligados como sendo os mais estáveis dos vários testados.

Os complexos foram novamente calculados com uma base maior, em nível MP2, e apenas dois dos que se mostravam como sendo mais estáveis se mantiveram. Apareceram mais dois complexos de van der Waals que não eram estáveis nos cálculos preliminares. As energias nos diferentes níveis de cálculo para esses complexos estão descritas na Tabela 2, bem como as diferenças de energia dos complexos em relação a DMSO + O<sub>2</sub>.

**Tabela 2** – Valores da energia otimizada (em hartree), energia relativa (ER, em kcal/mol), energia de ponto-zero, entalpia e Gibbs (em kcal/mol) para os complexos de van der Waals das interações entre DMSO e O<sub>2</sub>.

	C1	ER-C1	C2	ER-C2	C3	ER-C3	C4	ER-C4
<b>PMP2/6-31 G(d,p)</b>	-702,1188041	-1,89	-702,1180767	-1,44	-702,1177758	-1,25	-702,1174825	-1,06
<b>PMP2/6-311 G(2df,2p)</b>	-702,5068702	-2,17	-702,5064829	-1,93	-702,5050052	-1,00	-702,5050653	-1,04
<b>PMP2/cc-pVDZ</b>	-702,1555015	-1,94	-702,1553515	-1,85	-702,1547771	-1,49	-702,1540604	-1,04
<b>PMP2/cc-pVTZ</b>	-702,5482731	-1,54	-702,5479145	-1,31	-702,5477544	-1,21	-702,5471256	-0,82
<b>CCSD(T)/6-31 G(d,p)</b>	-702,1850517	-1,83	-702,184135	-1,25	-702,1839204	-1,12	-702,1835394	-0,88
<b>CCSD(T)/cc-pVTZ</b>	-702,6145207	-1,47	-702,6139728	-1,13	-702,613899	-1,08	-702,6131825	-0,63
<b>EPZ</b>	54,65	1,04	54,51	0,90	54,27	0,66	53,99	0,38
<b>H</b>	60,94	1,21	61,18	1,45	60,94	1,21	60,12	0,39
<b>G</b>	31,54	8,19	30,16	6,81	29,64	6,29	30,56	7,21

Os valores de energia mostrados na Tabela 2 provam que o C1 é o complexo mais estável por possuir um menor valor de energia relativa (-2,17 kcal/mol). Neste complexo, o O<sub>2</sub> está posicionado em relação ao DMSO, como mostrado na Figura 1, onde mostra que a ligação intermolecular é realizada através do oxigênio do DMSO. Além disso, a Tabela 2 mostra também que para o mesmo complexo o aumento do conjunto de funções de base leva a uma melhor estabilização no nível MP2.

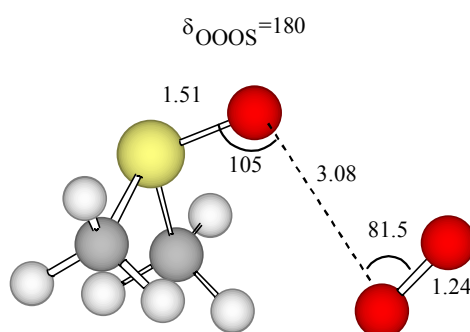


Figura 1 – Estrutura Geométrica do Complexo C1

O Complexo C2 é o segundo mais estável. Neste a molécula de O<sub>2</sub> está posicionada a uma distância de 3,60 Å do enxofre. A representação geométrica deste complexo de van der Waals está sendo mostrada na Figura 2.

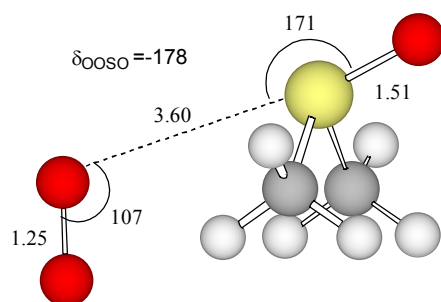


Figura 2 – Estrutura Geométrica do Complexo C2

Seguindo a seqüência trazida pela Tabela 1, os complexos C3 e C4 representam os menos estáveis, respectivamente. Estes, porém não se estabilizam com o aumento do conjunto das funções de base. No nível 6-31G(d,p), o C3 é mais estável que (energia relativa igual a -1,25 kcal/mol), embora no nível 6-311G(2df,2p) o C4 é mais estável que C3 (energia relativa igual a -1,04 kcal/mol). As geometrias obtidas para estes dois complexos estão representadas a seguir.

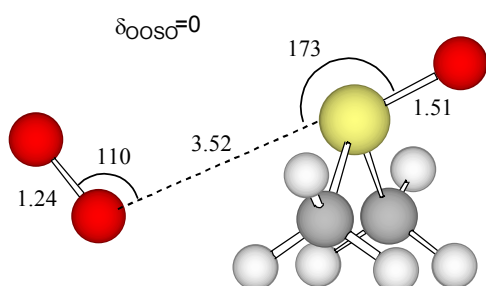


Figura 3 – Estrutura Geométrica do Complexo C3

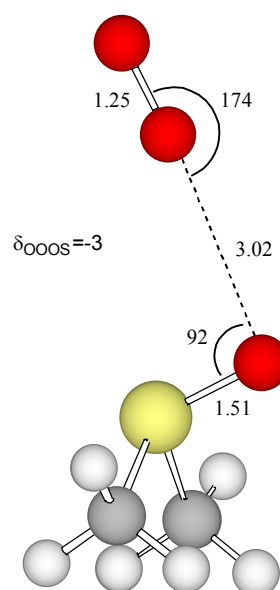


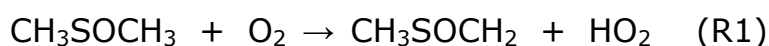
Figura 4 – Estrutura Geométrica do Complexo C4

Pela Figura 3 podemos perceber que o O<sub>2</sub> está posicionado, a uma distância de 3,52 Å do átomo de enxofre. A Figura 4 mostra o complexo C4,

onde a molécula de O<sub>2</sub> está ligada ao DMSO pelo oxigênio, com uma distância de ligação de 3,02 Å.

Após realizadas as interações para a formação dos complexos de van der Waals, foi conduzido um estudo de canais de reação para assim determinarmos qual deles é espontaneamente favorável, e que, portanto, pode ocorrer na atmosfera.

Os canais a serem estudados são os seguintes:



No canal de reação R1, a molécula de O<sub>2</sub> abstrai um hidrogênio da molécula de DMSO formando CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub> e HO<sub>2</sub>. As Figuras 5 e 6 mostram as geometrias dos produtos já otimizados.

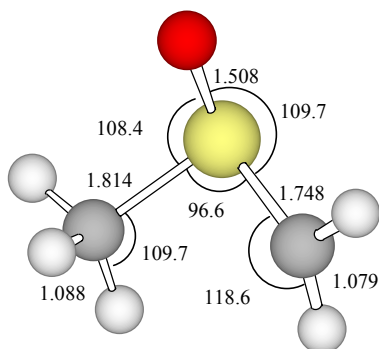


Figura 5 – Geometria otimizada do Produto CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub> do canal R1

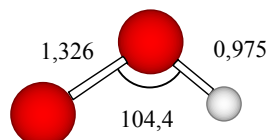


Figura 6 – Geometria otimizada do produto HO<sub>2</sub> do canal R1

No canal R2, o O<sub>2</sub> se liga a um carbono do DMSO, fazendo com que a ligação S-C se quebre, formando assim CH<sub>3</sub>SO e CH<sub>3</sub>OO, que são mostrados nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

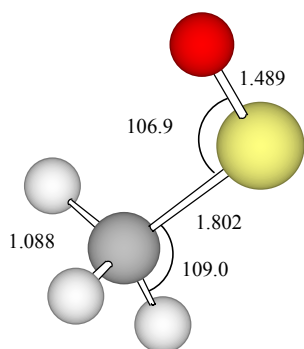


Figura 7 – Geometria otimizada do Produto  $\text{CH}_3\text{SO}$  do canal R2

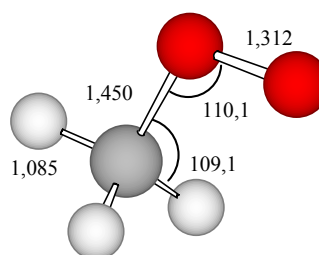


Figura 8 – Geometria otimizada do produto  $\text{CH}_3\text{OO}$  do canal R2

No canal de reação R3, a molécula de  $\text{O}_2$  se aproxima do oxigênio da ligação  $\text{S=O}$  fazendo com que esta ligação se quebre e forme DMS e  $\text{O}_3$ . Estes produtos estão representados a seguir na Figuras 9 e 10, respectivamente.

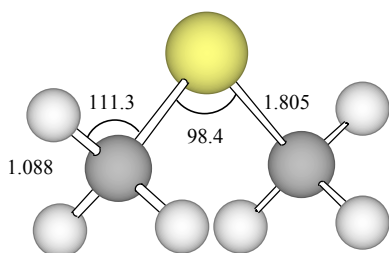


Figura 9 – Geometria otimizada do Produto  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  do canal R3

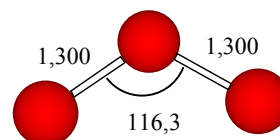


Figura 10 – Geometria otimizada do Produto  $\text{O}_3$  do canal R3

No canal R4, ocorre o rompimento da ligação  $\text{S-C}$  pois a molécula de  $\text{O}_2$  se liga ao enxofre liberando  $\text{CH}_3$  e formando  $\text{CH}_3\text{S(O)OO}$ . As estruturas geométricas destes produtos estão representadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

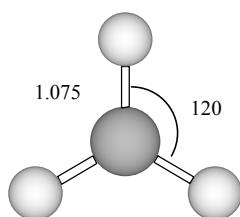


Figura 11 – Geometria otimizada do Produto  $\text{CH}_3$  do canal R4

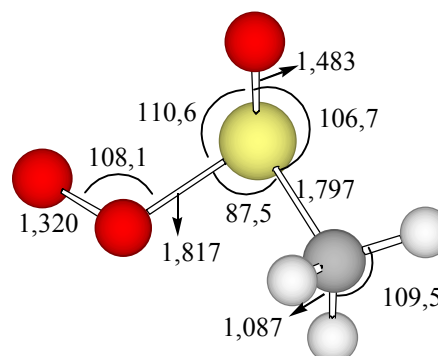


Figura 12 – Geometria otimizada do Produto  $\text{CH}_3\text{S(O)OO}$  do canal R4

Todas as geometrias dos produtos foram otimizadas pelos mesmos métodos. A Tabela 3 mostra os valores de energia calculados em diferentes níveis para estas geometrias.

**Tabela 3** – Valores de energia otimizadas (em hartree) para os produtos dos canais de reação entre DMSO e O<sub>2</sub> estudados em diferentes níveis de cálculo, energia de ponto-zero, entalpia e Gibbs (em kcal/mol).

	PMP2/6-31G(d,p)	PMP2/cc-pVDZ	PMP2/cc-pVTZ	PMP2/cc-pVQZ	CCSD(T)/ 6-31G(d,p)	EPZ	H	G
<b>CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub></b>	-551,4934728	-551,5084356	-551,7579250	-551,8362717	-551,5520913	42,40	46,54	24,31
<b>HO<sub>2</sub></b>	-150,5107524	-150,5322753	-150,6824026	-150,7310033	-150,5366958	9,16	11,54	-4,76
<b>CH<sub>3</sub>S(O)OO</b>	-662,3170204	-662,3515937	-662,7038632	-662,8162208	-662,3777685	30,66	35,12	11,36
<b>CH<sub>3</sub></b>	-39,6946202	-39,6920220	-39,7376706	-39,7506792	-39,7161704	19,27	21,85	6,82
<b>CH<sub>3</sub>SO</b>	-512,3808318	-512,4021608	-512,6013709	-512,6636526	-512,4252531	26,53	29,67	9,71
<b>CH<sub>3</sub>OO</b>	-189,6846164	-189,7017145	-189,8939957	-189,9553437	-189,7291307	27,96	30,96	11,82
<b>CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub></b>	-477,1693504	-477,1878596	-477,3407079	-477,3883286	-477,22730450	49,34	52,93	32,42
<b>O<sub>3</sub></b>	-224,8695447	-224,9001164	-225,1184749	-225,1902128	-224,8774576	6,12	8,56	-8,45

Através desses valores de energia foi possível verificar se as reações são favoráveis na atmosfera e qual sua estabilidade relacionando com as energias dos reagentes. Assim, foi determinado os valores de  $\Delta E_{ZPE}$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  para os canais de reação e verificar se a reação ocorre ou não ocorre espontaneamente na atmosfera. Estes valores estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4** – Energias relativas (em hartree) e valores termodinâmicos (em kcal/mol) para os canais de reação entre DMSO e O<sub>2</sub> nos níveis calculados.

	R1	R2	R3	R4
<b>PMP2/6-31G(d,p)</b>	70,00	65,35	31,59	48,25
<b>PMP2/cc-pVDZ</b>	70,09	68,27	30,45	40,43
<b>PMP2/cc-pVTZ</b>	66,20	65,44	31,66	54,37
<b>PMP2/cc-pVQZ</b>	65,12	65,35	32,66	58,05
<b>PMP2/CBS</b>	64,75	65,82	33,59	59,24
<b>CCSD(T)/6-31G(d,p)</b>	58,58	55,34	17,41	48,55
<b>CCSD(T)/CBS</b>	53,33	55,81	19,42	59,54
<b>EPZ</b>	-2,05	-3,67	0,89	1,84
<b>H</b>	-1,65	-2,76	0,90	1,76
<b>G</b>	-3,80	-5,17	-1,82	0,62
<b><math>\Delta E_{EPZ}</math></b>	51,27	20,30	61,39	52,14
<b><math>\Delta H</math></b>	51,68	20,32	61,30	53,05
<b><math>\Delta G</math></b>	49,53	17,60	60,16	50,64

Com os dados descritos na Tabela 4, podemos perceber que todos os canais de reação apresentam  $\Delta G$  maior que zero, o que implica que estas reações não ocorrem espontaneamente na atmosfera.

#### 4.2. O Estudo de DMSO com O<sub>3</sub>

O ponto de partida para chegarmos aos complexos mais estáveis foi realizar cálculos em nível Hartree-Fock a partir de várias aproximações da molécula de O<sub>3</sub> na molécula de DMSO gerando assim várias geometrias diferentes. Estas foram otimizadas e chegamos a nove estruturas diferentes.

Num segundo momento, estes nove complexos formados foram novamente otimizados em um nível melhor de cálculo, MP2, e conseguimos chegar a quatro complexos de van der Waals. As energias calculadas para estes complexos estão descritos na Tabela 5.

**Tabela 5** - Valores da energia otimizada (em hartree), energia relativa (em kcal/mol), energia de ponto-zero, entalpia e Gibbs (em kcal/mol) para os complexos de van der Waals das interações entre DMSO e O<sub>3</sub>.

	<b>C1</b>	<b>ER-C1</b>	<b>C2</b>	<b>ER-C2</b>	<b>C3</b>	<b>ER-C3</b>	<b>C4</b>	<b>ER-C4</b>
<b>PMP2/6-31G(d,p)</b>	-777,0405497	-6,89	-777,0412042	-7,31	-777,035329	-3,62	-777,0355945	-3,78
<b>PMP2/6-311G(2df,2p)</b>	-777,507205	-7,04	-777,5071875	-7,03	-777,5028585	-4,32	-777,5028383	-4,30
<b>PMP2/cc-pVDZ</b>	-777,0852606	-7,22	-777,0860155	-7,70	-777,0808754	-4,47	-777,0807213	-4,37
<b>PMP2/cc-pVTZ</b>	-777,5568144	-5,78	-777,5559046	-5,21	-777,5523983	-3,01	-777,5520762	-2,81
<b>CCSD(T) /6-31G(d,p)</b>	-777,1062476	-5,05	-777,1027894	-2,88	-777,1033258	-3,21	-777,1034468	-3,29
<b>CCSD(T)/cc-pVTZ</b>	-777,6225123	-3,93	-777,6174898	-0,78	-777,6203951	-2,60	-777,6199285	-2,31
<b>EZP</b>	58,76	0,78	59,13	1,15	58,31	0,34	58,40	0,43
<b>H</b>	65,58	1,38	65,79	1,59	64,94	0,74	64,99	0,79
<b>G</b>	35,95	10,51	36,76	11,32	34,79	9,35	35,24	9,8

Os resultados que se encontram na Tabela 5 mostra que o Complexo C1 é o mais estável, por apresentar uma energia relativa menor que os outros complexos (-5,78 kcal/mol), embora o aumento do conjunto da função de base leva a uma desestabilização no nível MP2. Neste complexo, a ligação da molécula de O<sub>3</sub> ao DMSO é pelo oxigênio, porém não simetricamente. A representação deste complexo pode ser observada na Figura 13 a seguir.

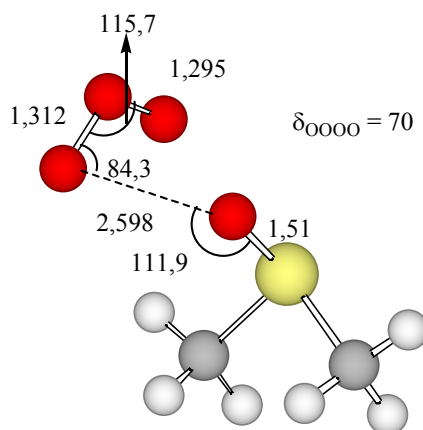


Figura 13 – Estrutura geométrica do Complexo C1

O Complexo C2 aparece na tabela como o segundo complexo mais estável com uma energia relativa igual a  $-5,21$  kcal/mol, e neste complexo, como podemos ver também na Tabela 5, o aumento do conjunto da função de base leva a uma melhor estabilização no nível MP2 ( $-7,04$  kcal/mol). Neste complexo, a ligação intermolecular também é através do oxigênio. A geometria deste complexo está sendo representada na Figura 14.

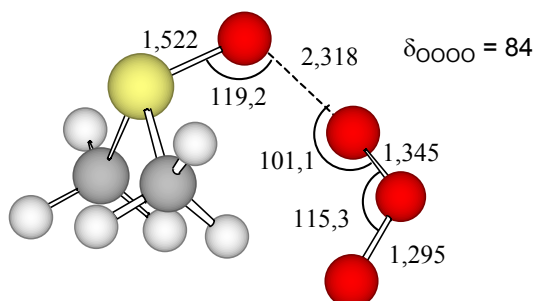


Figura 14 – Estrutura Geométrica do Complexo C2

Seguindo os dados da Tabela 5, os complexos C3 e C4 são os menos estáveis, respectivamente. Assim como acontece com o Complexo C2, o C3 e o C4 se estabilizam com o aumento do conjunto da função de base. O Complexo C3 é mais estável (energia relativa igual a  $-3,01$  kcal/mol) que C4 ( $-2,81$  kcal/mol) no nível MP2/6-31G(d,p), embora que por uma pequena diferença de energia relativa, no nível MP2/6-311G(2df,2p) o complexo C4 ( $-4,32$  kcal/mol)



é mais estável que C3 (-4,30 kcal/mol). As estruturas desses complexos estão representados nas figuras a seguir.

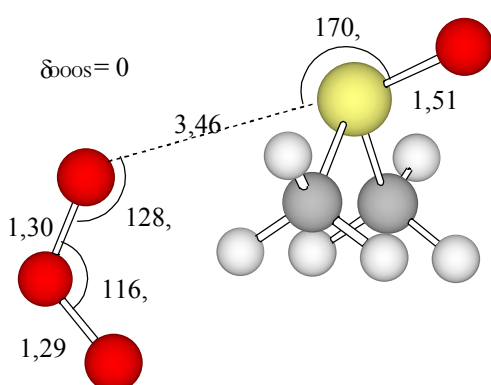


Figura 15 – Estrutura Geométrica do Complexo C3

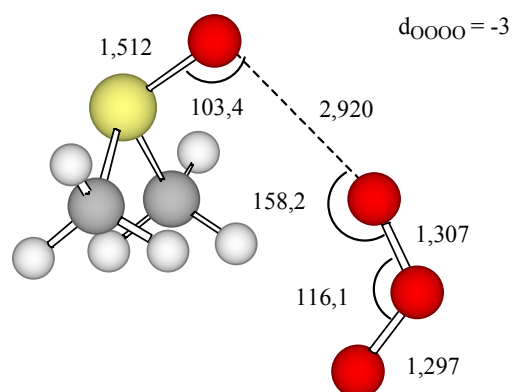
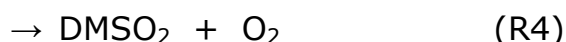
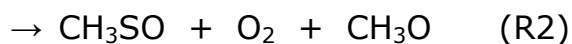


Figura 16 – Estrutura Geométrica do Complexo C4

Na Figura 15, o  $O_3$  se liga ao enxofre do DMSO de maneira simétrica. Esta ligação tem uma distância de 3,46 Å formando um ângulo de 128,0°. Já a Figura 16 mostra a molécula de  $O_3$  está ligada intermolecularmente com o oxigênio da molécula de DMSO, de forma simétrica. Esta ligação é de 3,462 Å formando um ângulo de 128,6°.

Assim como feito para DMSO e  $O_2$ , também foram estudados alguns canais de reações entre DMSO e  $O_3$  para analisar se essas reações podem ocorrer na atmosfera.

Os canais de reações para DMSO e  $O_3$  foram os seguintes:



No canal de reação R1, a molécula de  $O_3$  retira um hidrogênio do DMSO para depois quebrar e formar  $O_2$  e OH. As Figuras 17 e 18, respectivamente, apresentam essas geometrias já otimizadas dos produtos. O produto  $CH_3SOCH_2$  do canal R1 da reação foi representado na Figura 5.

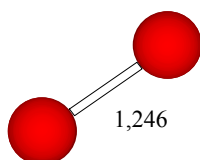


Figura 17 – Estrutura Geométrica do Produto O<sub>2</sub> do Canal R1

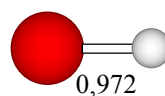


Figura 18 – Estrutura Geométrica do Produto OH do Canal R1

No canal R2, um dos oxigênios da molécula de O<sub>3</sub> se aproxima do carbono fazendo com que a ligação S-C se quebre, formando CH<sub>3</sub>SO. A seguir, ocorre o rompimento da ligação O-O do ozônio para formar O<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>O. O produto CH<sub>3</sub>SO deste canal se encontra na Figura 7, o O<sub>2</sub> na Figura 17 e o CH<sub>3</sub>O está sendo representado na Figura 19.

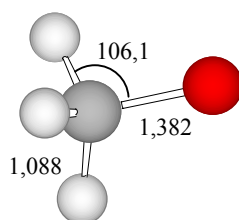


Figura 19 – Estrutura Geométrica do Produto CH<sub>3</sub>O do Canal R2

No canal de reação R3, a molécula de O<sub>3</sub> se aproxima da molécula de DMSO fazendo com que os oxigênios das pontas se liguem, um no enxofre e o outro no carbono. A ligação S-C se rompe assim como acontece com o O<sub>3</sub>. Porém há um segundo rompimento depois que dois dos oxigênios do O<sub>3</sub> se ligam no carbono, liberando CH<sub>3</sub> e O<sub>2</sub>. Os produtos para este canal são portanto CH<sub>3</sub>S(O)O, representado na Figura 20, CH<sub>3</sub> representado na Figura 11 e O<sub>2</sub> representado na Figura 17.

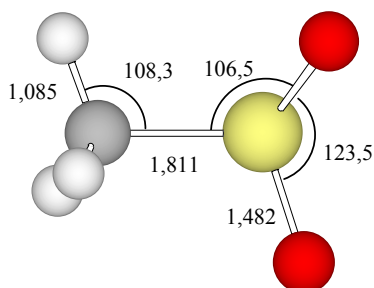


Figura 20 – Estrutura Geométrica do Produto CH<sub>3</sub>S(O)O do canal R3

No canal R4 a molécula de O<sub>3</sub> se aproxima do enxofre da molécula de DMSO e posteriormente se rompe liberando como produtos DMSO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A estrutura do O<sub>2</sub> está representada na Figura 8 e a estrutura do DMSO<sub>2</sub> na Figura 21.

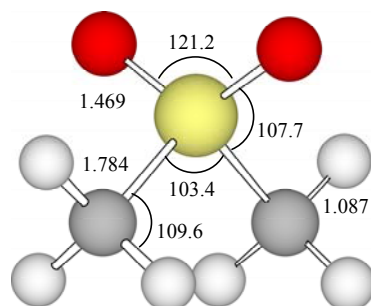


Figura 21 – Estrutura Geométrica do Produto CH<sub>3</sub>S(O)OCH<sub>3</sub> do canal R4

Os valores de energia encontrado estão dispostos na Tabela 6. Os produtos que não constam nesta tabela já foram descritos na Tabela 3, bem como os valores para a molécula de O<sub>2</sub> estão na Tabela 1.

**Tabela 6** – Valores de energia otimizadas (em hartree) para os produtos dos canais de reação entre DMSO e O<sub>3</sub> estudados em diferentes níveis de cálculo, energia de ponto-zero, entalpia e Gibbs (em kcal/mol).

	PMP2/6-31G(d,p)	PMP2/cc-pVDZ	PMP2/cc-pVTZ	PMP2/cc-pVQZ	CCSD(T)/6-31G(d,p)	EPZ	H	G
<b>CH<sub>3</sub>S(O)O</b>	-587,397585	-587,413677	-587,709877	-587,802939	-587,435623	29,70	33,17	12,10
<b>CH<sub>3</sub>O</b>	-114,7118	-114,718533	-114,836618	-114,87394	-114,7462197	24,17	26,63	9,78
<b>OH</b>	-75,5335703	-75,5442884	-75,6207077	-75,6454742	-75,5484364	5,49	7,57	-5,12
<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	-627,1918625	-627,2094941	-627,545446	-627,650547	-627,2602532	55,32	59,68	37,04

Com base nestes dados, foi possível determinar os valores de  $\Delta E_{EPZ}$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  para cada um dos canais de reação utilizando cálculos de energias relativas entre os produtos formados e os reagentes (DMSO e O<sub>3</sub>). Desta forma, podemos então determinar se esses caminhos investigados ocorrem de maneira espontânea na atmosfera. Os valores calculados para os canais de reação estão dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7** – Energias relativas (em hartree) e valores termodinâmicos (em kcal/mol) para os canais de reação entre DMSO e O<sub>3</sub> nos níveis calculados.

	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>
<b>6-31G(d,p)</b>	29,34	-11,82	-11,55	-79,98
<b>PMP2/cc-pVDZ</b>	26,52	-16,13	-6,72	-70,91
<b>PMP2/cc-pVTZ</b>	32,80	-4,44	-10,44	-83,24
<b>PMP2/cc-pVQZ</b>	34,63	-0,41	-10,47	-86,54
<b>PMP2/CBS</b>	35,39	1,70	-9,76	-87,65
<b>CCSD(T)/6-31G(d,p)</b>	22,77	-21,75	-9,40	-77,46
<b>CCSD(T)/CBS</b>	28,82	-8,22	-7,61	-85,12
<b>ZPE</b>	-7,80	-4,99	-6,72	-0,37
<b>H</b>	-6,00	-3,81	-5,09	-0,43
<b>G</b>	-16,81	-16,51	-17,08	1,04
<b>ΔE<sub>ZPE</sub></b>	21,02	-13,21	-14,32	-85,49
<b>ΔH</b>	22,82	-12,03	-12,70	-85,55
<b>ΔG</b>	12,02	-24,73	-24,68	-84,08

Segundo os valores de  $\Delta G$  mostrados na Tabela 7, podemos então relatar que o canal R1 não é termodinamicamente favorável, portanto não ocorrem espontaneamente na atmosfera. Já os canais R2, R3 e R4 apresentam valores de  $\Delta G$  menores que zero, isto significa dizer que estes canais ocorrem espontaneamente na atmosfera.

Dentre os canais favoráveis, R4 se destaca como sendo o canal de mais baixa energia de Gibbs (-84,08 kcal/mol), sendo assim o mais favorável termodinamicamente. O canal R2 se mostra como o segundo canal mais estável com um  $\Delta G$  de -24,73 kcal/mol. O canal R3 também é termodinamicamente favorável apresentando uma energia de Gibbs igual a -24,68 kcal/mol.

## 5. CONCLUSÃO

Após realizado o estudo teórico e analisado os dados obtidos das interações e produtos das reações de DMSO com  $O_2$  e  $O_3$ , podemos concluir que as interações para a formação de complexos fracamente ligados do DMSO com  $O_2$  são mais fracas que as interações com  $O_3$ .

A interação do DMSO com  $O_2$  resulta num complexo fracamente ligado onde o  $O_2$  está ligado na molécula de DMSO pelo oxigênio formando um diedro de  $180^\circ$ , tornando o complexo simétrico.

A interação do DMSO com  $O_3$  forma um complexo de van der Waals onde o  $O_3$  está se aproximando também do oxigênio da molécula de DMSO porém com um diedro de  $70^\circ$ . Para ambos complexos, tanto o  $O_2$  quanto o  $O_3$  estão posicionados de forma que a ligação intermolecular é através do oxigênio da molécula de DMSO.

Analisando os valores termodinâmicos, como energia livre de Gibbs, e entalpia, obtidos para os produtos de diversos canais de reação entre DMSO com  $O_2$  e  $O_3$ , podemos dizer que todos os canais referentes as reações entre DMSO e  $O_2$  são termodinamicamente desfavoráveis, isto é, possui  $\Delta G$  maior que zero.

Para os canais referentes a reação do DMSO com  $O_3$ , um dos canais estudados é termodinamicamente desfavorável e três são favoráveis, podendo ocorrer na atmosfera. Dos canais de reação que são favoráveis, R4 é o canal mais favorável com uma energia livre de Gibbs de  $-84,08$  kcal/mol.

Para um melhor estudo é necessário realizar um estudo da cinética dessas reações para investigar qual o caminho mais eficiente.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Cotton**, F.A.; Wilkinson, G.; *Química Inorgânica*. Livros Técnicos e Científicos. RJ. 1978.
2. **Russell**, John B. *Química Geral*. Segunda Edição. Vol 2. Makron Books. São Paulo. 1994.
3. **Wayne**, R. P. *Chemistry of Atmospheres*. Second Edition. Clarendon Press. Oxford. N.Y., 1994, 225-228.
4. **Saltzman**, S. E.; Cooper, W. J. (Eds), *Biogenic Sulfur in the Environment*. American Chemical Society, Washington, 1989.
5. **Lovelock**, J. E.; Maggs, R. J. *Atmospheric Dimethyl Sulphide and the Natural Sulphur Cycle*. Nature. Vol 273 (1972) 452-453.
6. **Dias**, José J. C. Teixeira. *Química Quântica Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.1982.
7. **Atkins**, P.; Paula, J. de. *Atkins' Physical Chemistry*. Seventh Edition. Oxford. 2002. 304, 309.
8. **Blenke**, Christian. *Origens da Mudança Mecanística nas Reações de Hidrólise de O-alquil Acetais Derivados do Benzaldeído: Um Estudo Semi-Empírico*. Relatório de Estágio Curricular. UFSC. Florianópolis. 2003.
9. **Finlayson-Pitts**, B. J.; Pitts Jr, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press: San Diego, 2000. P 329-331.
10. **Cramer**, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons. N. Y., 2002. 1-5.
11. **Resende**, S. M.; Ornellas, F. R. *Mechanism and Kinetics of the Reaction between HS and Cl Radicals*. J. Phys. Chem. A. 2000, 104, 11939.
12. **Woon**, D. E.; Dunning, T. H. *Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. I. Multiference configuration interaction calculations for the second row diatomic hydrides*. J. Phys. Chem. 97 (2003) 18.
13. **Resende**, S. M.; Ornellas, F. R. *Atmospheric reaction between the HS radical and chlorine*. Chem. Phys. Lett. 318 (2000) 341-342.

- 14. Resende, S. M.; De Almeida, W. B.** *Theoretical Study of the Atmospheric Reaction between Dimethyl Sulfide and Chlorine Atoms.* J. Phys. Chem. A. Vol 101, No 50, 1997. P 9738, 9739 e 9744.